

УДК 541.18

Г.Ф. Винявська (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ІММОБІЛІЗАЦІЇ ІОНІВ ФЛЮОРУ В АЛЮМОСИЛІКАТНІЙ МАТРИЦІ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ В ПРОЦЕСІ ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД

Наведено результати досліджень десорбції іонів Флюору із попередньо насичених сорбентів, отриманих на основі природного клиноптилоліту. На підставі отриманих результатів сформульовано висновок про вплив умов модифікування клиноптилоліту на ефективність іммобілізації іонів Флюору в алюмо-силікатній матриці сорбенту. Показано, що із збільшенням рН середовища, в якому перебуває насичений іонами Флюору сорбент, ступінь десорбції цих іонів зростає – збільшується іммобілізаційна здатність цеолітової матриці.

Ключові слова: природні води, іони Флюору, клиноптилоліт, вторинне забруднення

Вступ і постановка проблеми

Залучення в сферу господарсько-питного користування природних вод із підвищеним вмістом низки сполук, зокрема Флюору, дало б змогу збільшити ресурси питних вод, а відтак повніше задовольнити потребу в них як комунального господарства, так і ряду галузей економіки. На жаль, у багатьох регіонах України чимало водозаборів законсервовано саме через надмірний вміст іонів Флюору в них та відсутність ефективних технологій кондиціонування природних вод щодо цього іону. Отже, нагальним є питання розроблення нових чи вдосконалення існуючих способів і методів коригування складу природних вод для забезпечення показників природної води, що відповідають чинним стандартам [1].

Для кондиціонування природних вод за іоном Флюору запропоновано використовувати чимало методів, які істотно відрізняються фізико-хімічними засадами процесу і в яких застосовують різні за природою речовини й матеріали [2-6]. Багато з них дають змогу ефективно вилучати надлишковий Флюор із води, проте авторами не розглядались небажані екологічні ефекти, що виникають внаслідок здійснення основного процесу, а саме: небезпека вторинного забруднення довкілля (повітря, ґрунтів та вод). Передусім, це стосується фізичних і фізико-хімічних (мембранних, електрохімічних) та оборотних хімічних процесів (іонообмінних, сорбційних) процесів очищення вод від сполук Флюору. Внаслідок здійснення фізичних і фізико-хімічних методів разом з цільовим продуктом – кондиціонованою щодо іонів Флюору питною водою – утворюються концентровані іони Флюору води, їх обсяги яких становлять не менше 10 % від об'єму очищуваної води. Зазвичай ці води скидають у довкілля без додаткового очищення. Відпрацьовані сорбенти у вигляді твердих відходів, що утворюються в сорбційних методах з використанням дешевих доступних матеріалів (буре та деревне вугілля, плоди та листя деяких порід дерев тощо), не регенерують, а використовують як тверде паливо. При цьому сполуки Флюору з газоподібними продуктами горіння потрапляють в атмосферу, де легко поглинаються краплями води й з опадами потрапляють у поверхневі води та ґрунти. Отже, як утворення концентрованих за іонами Флюору відхідних вод, так надходження сполук Флюору в атмосферу спричиняє, врешті-решт, замкнений цикл за цим елементом, відтак проблема надмірних концентрацій у водах не усувається, а в ряді випадків, навіть, посилюється.

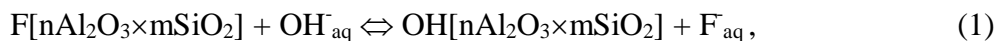
Аналіз останніх досліджень та публікацій

Використання природних сорбентів алюмосилікатної природи, наприклад природного цеоліту – клиноптилоліту, дає змогу забезпечити належну якість природної води, зокрема, за іонами Флюору [7, 8]. При цьому істотно зменшується ризик вторинного забруднення довкілля внаслідок утворення хімічних зв'язків між іонами Флюору та алюмосилікатною матрицею цеоліту. Для цього цеоліт попередньо модифікують, наприклад, алюмінію гідроксохлоридами.

Однак виконані дослідження переважно стосуються саме стадії очищення вод від понаднормових концентрацій іонів Флюору. Значно менше уваги приділено авторами утиліза-

ції відпрацьованих сорбентів. Процеси регенерації сорбентів на основі природного клиноптилоліту, по-перше, ускладнюють технологічний процес кондиціювання вод, а, по-друге, як показано вище, не вирішують питання вторинного забруднення довкілля.

Відпрацьовані сорбенти на основі клиноптилоліту запропоновано використовувати як добавки у виробництві будівельних конструкцій. Будівельні вироби виготовляють на основі кальцієвмісних сполук, зокрема кальцію гідроксиду. У водному лужному середовищі, яке створюється під час виготовлення цих виробів, переважаючими є гідроксил-іони. Тому не виключено, що за величезного надлишку іонів OH^- рівновага в системі



де F – іон Флюору, хемосорбований цеолітом; $[\text{nAl}_2\text{O}_3 \times \text{mSiO}_2]$ – алюмосилікатна матриця клиноптилоліту (співвідношення n:m може змінюватись від способу хімічної модифікації); OH_{aq} ; F_{aq} – гідратовані (в об'ємі рідкої фази) іони OH^- та F зміщуватиметься праворуч. Унаслідок цього частина іонів Флюору може десорбуватись із об'єму матриці сорбенту у водне середовище. Частина цих іонів може взаємодіяти з іонами Кальцію з утворенням малорозчинного кальцію фториду ($\text{DP}^{25} = 4 \cdot 10^{-11}$)



тобто іммобілізуватись в об'ємі виробу. Проте кальцію гідроксид під час тужавіння та визрівання бетону швидко кристалізується та перетворюється в кальцію карбонат внаслідок взаємодії з вуглекислим газом повітря – іони кальцію переходять у малорозчинні сполуки. Відтак можуть виникати умови, за яких іони Флюору після десорбції з алюмосилікатної матриці матимуть змогу дифундувати до поверхні виробу, а з опадами вимиватись із неї.

Метою роботи є дослідження процесу десорбції іонів Флюору з алюмосилікатної матриці як не модифікованого, так і модифікованого природного клиноптилоліту в лужному середовищі.

Основна частина

Для виконання досліджень використовували зразки дисперсного модифікованого і не модифікованого клиноптилоліту, попередньо насичені іонами Флюору під час очищення імітатів природних вод, результати яких викладені в попередніх роботах. Модифікування здійснювали термічним активуванням за температури 400°C протягом 2 год., активуванням в НВЧ-полі, а також обробленням насиченим розчином кальцію гідроксиду.

Дослідження виконували в термостатованому реакторі з мішалкою з регульованим числом обертів. Як лужні середовища використовували водні розчини натрію гідроксиду із рН в діапазоні 8,0...12,5. Кальцію гідроксид не використовували через утворення малорозчинних флюоридів, що вплинуло б на концентрацію десорбованих іонів Флюору в середовищі. Масове співвідношення дисперсний клиноптилоліт:лужний розчин дорівнювало 1:50, що забезпечувало значний надлишок іонів гідроксиду в середовищі, а, отже, зміщення рівноваги реакції (1) в бік десорбції іонів Флюору.

Зміну параметрів водного середовища (рН) контролювали потенціометрично за допомогою системи електродів: вимірювального – скляного ЭСЛ-43-07 і порівняння – хлорсрібного ЭВЛ-1, комутованих з рН-метром-потенціометром рН-643М. Зміну концентрації іонів Флюору визначали періодично у відібраних пробах (25 см^3) водного середовища після корекції рН до значення 5,0...6,0 (гідроксил-іони заважають визначенню концентрації іонів Флюору). Об'єм 0,01 N розчину сульфатної кислоти, який з бюретки додавали до відібраної проби для корекції рН, враховували під час розрахунку концентрації іонів Флюору. Для визначення концентрації іонів Флюору використовували систему електродів з вимірювального (флюорселективний ЭЛИС-131F) і порівняння (хлорсрібний ЭВЛ-1), комутованих з іономіром ЭВ-74.

За величиною поглинальної ємності сорбенту щодо іонів Флюору, яку було досягнуто під час очищення імітатів вод, та кількістю іонів Флюору, десорбованих з насиченого сорбенту у лужному розчині, розраховано ступінь десорбції цих іонів.

Залежність рН водних середовищ та ступеня десорбції іонів Флюору від тривалості процесу за різних початкових значень рН наведено на рис. 1–4.

Як видно із рис. 1 і 2, найбільші зміни рН та концентрації іонів Флюору характерні для природного не модифікованого клиноптилоліту. Дещо менша зміна – для термічно модифікованого сорбенту.

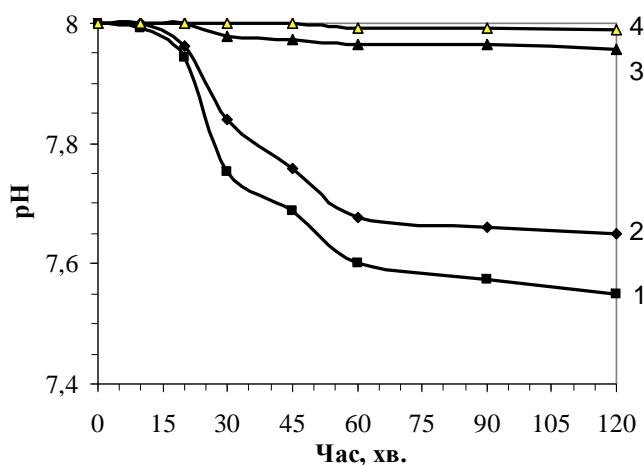


Рис. 1. Залежність рН водного середовища від часу за $pH_0=8$; клиноптилоліт: 1 – немодифікований цеоліт; 2 – активований за температури $400\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – активований в НВЧ-полі; 4 – оброблений розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$

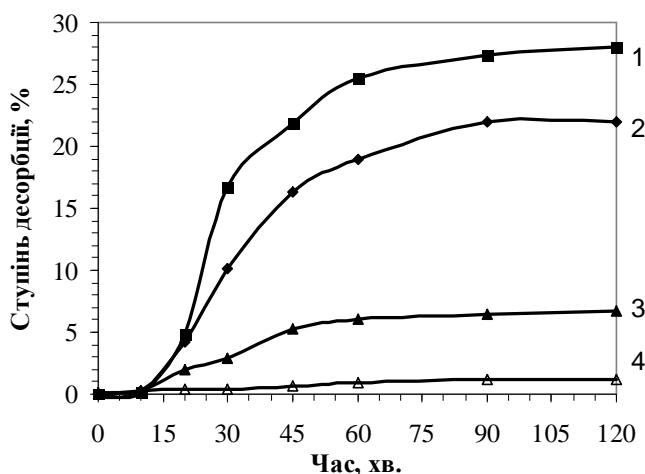


Рис. 2. Залежність ступеня десорбції іонів Флюору з клиноптилоліту від часу за $pH_0=8$; клиноптилоліт: 1 – немодифікований цеоліт; 2 – активований за температури $400\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – активований в НВЧ-полі; 4 – оброблений розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Це означає, що у цих випадках іони Флюору утримуються у алюмосилікатній матриці порівняно слабкими зв'язками. Те, що подальше вивільнення іонів Флюору (після 120 хв) відбувається дуже повільно свідчить про перебіг процесу десорбції у внутрішньодифузійній області. Про дифузійне гальмування процесу десорбції свідчить також наявність індукційного періоду. Дуже незначні (в межах похибки) зміни значень рН та ступеня десорбції іонів Флюору в разі застосування модифікованого кальцію гідроксидом цеоліту пояснюються практично незворотнім утримуванням іонів F^- у матриці. Активовані у НВЧ-полі клиноптилоліт, як і варто було очікувати, має дещо меншу імібілізуючу здатність щодо іонів Флюору, ніж хімічно активований, проте вона є значно вищою, ніж у двох попередніх зразках.

Зі збільшенням початкового значення рН водно-лужного середовища зміни рН протягом процесу десорбції є меншими, що пояснюється збільшенням надлишку гідроксил-іонів у системі.

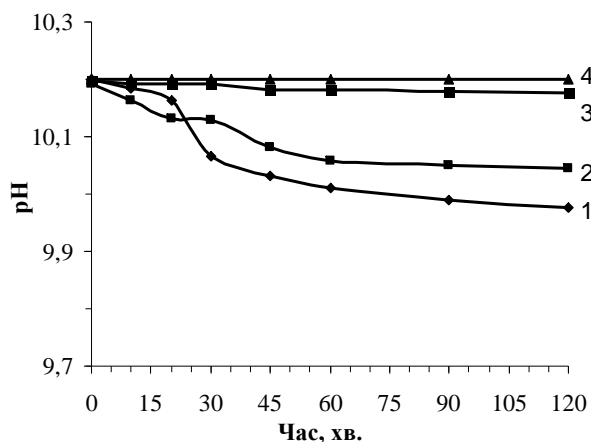


Рис. 3. Залежність рН водного середовища від часу за $pH_0=10,2$; клиноптилоліт: 1 – немодифікований цеоліт; 2 – активований за температури $400\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – активований в НВЧ-полі; 4 – оброблений розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$

За початкового значення рН 10,2 ступінь десорбції іонів Флюору зріс, порівняно з $pH_0=8,0$, що пояснюється зміщенням рівноваги реакції (1) праворуч. Але, в інших випадках цей показник зменшився. Ймовірно, це зв'язано зі збільшенням реакційної здатності порівняно інертної алюмосилікатної матриці після активації клиноптилоліту, внаслідок чого відбулась супутня активація матриці сорбенту, що спричинило дещо повнішу іммобілізацію іонів Флюору. Ці висновки підтверджуються результатами, отриманими за рН лужного середовища 12,5. Так, ступінь десорбції іонів Флюору у разі всіх чотирьох зразків сорбенту зменшився (порівняно з $pH = 10,2$): для не модифікованого клиноптилоліту – на 12...14; активованого за $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ – на 9%. У разі хімічно активованого клиноптилоліту та сорбенту, активованого в НВЧ-полі, десорбції іонів Флюору не виявлено, тобто їх іммобілізація в цеолітовій матриці є повною

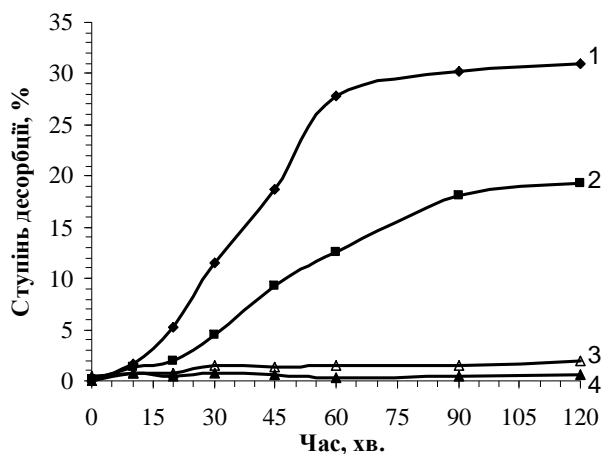


Рис. 4. Залежність ступеня десорбції іонів Флюору з клиноптилоліту від часу за $pH_0= 10,2$; клиноптилоліт: 1 – немодифікований цеоліт; 2 – активований за температури $400\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – активований в НВЧ-полі; 4 – оброблений розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Висновки:

Виконаними дослідженнями встановлено, що хімічна активація клиноптилоліту та його активація в НВЧ-полі дає змогу досягнути дуже високого ступеня іммобілізації сорбованих іонів Флюору, тобто дає змогу використати відпрацьовані сорбенти як добавки у виробництві будівельних конструкцій без загрози вторинного забруднення довкілля.

Подальші дослідження будуть спрямовані на дослідження процесу модифікування клиноптилоліту реагентами кислотної природи та встановлення поглинальної здатності отриманих сорбентів щодо іонів Флюору із води.

Список літератури:

1. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Державні санітарні норми і правила. "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" – 2011.
2. **Hu Hang.** Nanofiltration membrane performant on fluoride removal from water/ Hu Hang, J.Dickson //Membr. Sci. – 2006. V. 279. – № 1, 2. – С. 259-538.
3. **Chen G.** Electrochemical removal of fluoride-ions from industrial wastewater /Chen G., Chen X., Goo P. // Chem. Eng. Sci. 2003. – V. 58. –№ 3-6. – С. 987-993.
4. **Ho Li Ngee** Removal of fluoride from water through ion exchange by mesoporous Ti oxohydroxide / Ho Li Ngee, Ishihara Tatsumi, Veshima Soicnico. // J. Cjllloid and Interface Sci. – 2004. – V. 272. –№ 2. – С. 399-403.
5. **Тарчигина М.Ф.** Физико-химические исследования в технологии очистки воды от фторид-ионов/ Тарчигина М.Ф., Галкина Ю.М., Кириллов А.Д. Русин В.М. // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии: Материалы 2-ой Международной конф. – Астрахань: НГУ. 2008. – С. 245-246.
6. **Локшин Э.П.** Об очистке от фтора сточных вод, которые содержат комплексные фториды алюминия и кремния /Локшин Э.П., Бекиков М.П. // Ж. прикл. химии. 2008. – № 2. – С. 177-188.
7. **Матвієнко О.М.** Очистка природних вод від фтору з використанням фільтрування крізь модифіковані природні цеоліти /Матвієнко О.М. // Науковий вісник будівництва. Випуск 18. – Х.: ХДТУБА ХОТВ АБУ. – 2002. – С.290 – 293.
8. <http://waste.ua/cooperation/2011/theses/timoshenko.html>.

Г.Ф. Винявская

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИММОБИЛИЗАЦИИ ИОНОВ ФТОРА В АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ МАТРИЦЕ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД

В статье приведены результаты исследований десорбции ионов Фтора из предварительно насыщенных сорбентов, полученных на основе природного клиноптилолита. На основании полученных результатов сформулирован вывод о влиянии условий модифицирования клиноптилолита на эффективность иммобилизации ионов Фтора в алюмо-силикатной матрице сорбента. Показано, что с увеличением pH среды, в которой находится насыщенный ионами Фтора сорбент, степень десорбции этих ионов уменьшается – увеличивается иммобилизующая способность цеолитовой матрицы.

Ключевые слова: природные воды, ионы Фтора, клиноптилолит, иммобилизация, вторичное загрязнение.

H.F. Vunyavs'ka

INVESTIGATION OF FLUOR IONS IMMOBILIZATION EFFECTIVENESS IN ALUMOSILICATE MATRIX OF NATURAL CLINOPTILOLITE IN THE PROCESS OF WATER PURIFICATION

The research results of desorption of fluor ions from preliminary saturated sorbents driven from natural clinoptilolite are outlined. On the ground of obtained results the conclusion about effect of clinoptilolite modification conditions on fluor ions immobilization effectiveness in aluminosilicate sorbent matrix are formulated. With the increase of pH environment, where sorbent saturated with ions of fluor exists, the desorption degree of those ions increases – immobilization capacity of zeolite matrix increases.

Keywords: natural waters, ions of fluor, clinoptilolite, secondary pollution.